

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-173369

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

C08L 59/00

C08K 3/04

C08K 3/22

C08K 5/09

C08K 5/11

C08K 5/13

C08K 5/16

//(C08L 59/00

C08L 23:04 )

(21)Application number : 03-013480

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 04.02.1991

(72)Inventor : MITSUUCHI MASAMICHI  
MINAMIZAWA TAKESHI  
KITAMURA HIROSHI  
KAKIZAKI HIDEO

### (54) COLORED POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a colored polyacetal resin composition having excellent thermal stability and continuous and repeated moldability, emitting decreased formaldehyde odor and useful for precision mechanical parts, etc., by compounding a polyacetal resin with a specific carbon black, a hindered phenolic compound and other ingredients.

**CONSTITUTION:** This composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a polyacetal resin with (B) 0.1-30 pts.wt. (in terms of carbon black) of a carbon black produced by integrating a carbon black with 0.3-8 times weight of an ethylenic polymer compound such as PE, (C) 0.01-5 pts.wt. of a compound selected from a nitrogen-containing compound (e.g. melamine derivative), a fatty acid ester (e.g. glycerol monostearate) and hydroxide, inorganic acid salt or carboxylic acid salt of an alkali metal or alkaline earth metal and (D) 0.01-5 pts.wt. of a hindered phenolic compound such as 1,6-hexanediol-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate].

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-173369

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/00	LMN			
C 0 8 K 3/04				
3/22				
5/09				
5/11				

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-13480	(71)出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成3年(1991)2月4日	(72)発明者	光内 正道 静岡県富士市宮下324
		(72)発明者	南沢 毅 静岡県三島市加茂36-6
		(72)発明者	北村 宏 静岡県富士市今泉2272-2
		(72)発明者	柿崎 秀夫 静岡県富士市宮島885-11
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂着色組成物

(57)【要約】

【目的】 混練時あるいは成形時の熱安定性、特にホルムアルデヒド臭の発生が少なく、金型付着物の発生が改良され、かつ成形性の低下が少なく、又、繰り返し使用しても熱安定性、物性等の低下が少ないポリアセタール樹脂着色組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリアセタール樹脂 100 重量部に対し、(B) 予めカーボンブラックの0.3～8重量倍のエチレン系高分子化合物が一体化処理されているカーボンブラックをカーボンブラックとして0.1～30重量部、(C) 窒素含有化合物、脂肪酸エステル化合物及びアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩若しくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物から選ばれた一種もしくは二種以上の化合物 0.01～5重量部、(D) ヒンダードフェノール系化合物 0.01～5重量部を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアセタール樹脂 100 重量部に対し、(B) 予めカーボンブラックの0.3～8重量倍のエチレン系高分子化合物が一体化処理されているカーボンブラックをカーボンブラックとして0.1～30重量部、(C) 窒素含有化合物、脂肪酸エステル化合物及びアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩若しくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物から選ばれた一種もしくは二種以上の化合物 0.01～5重量部、(D) ヒンダードフェノール系化合物 0.01～5重量部を配合してなるポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項2】エチレン系高分子化合物がポリエチレンである請求項1記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項3】(C) 成分として、窒素含有化合物と、脂肪酸エステル化合物及び／又は金属含有化合物とを併用する請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項4】(C) 成分の窒素含有化合物がメラミン及び／又はジカルボン酸ジヒドラジドである請求項1～3の何れか1項記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項5】(C) 成分の脂肪酸エステル化合物がパルミチン酸、ステアリン酸及びベヘン酸から選ばれた脂肪酸とグリセロール及びソルビタンから選ばれた多価アルコールとのエステルである請求項1～4の何れか1項記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項6】(C) 成分の脂肪酸エステル化合物がグリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ソルビタンモノステアレート的一种以上である請求項1～4の何れか1項記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項7】(C) 成分の金属含有化合物がカルシウム、マグネシウム若しくはリチウムのカルボン酸塩である請求項1～6の何れか1項記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項8】カルボン酸塩がステアリン酸カルシウム、12ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ベヘン酸カルシウムの一種以上である請求項7記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

【請求項9】(B) 成分の配合量がカーボンブラックとして3～15重量部である請求項1～8の何れか1項記載のポリアセタール樹脂着色組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、混練時あるいは成形時の熱安定性、特にホルムアルデヒド臭の発生が少なく、金型付着物の発生が改良され、かつ成形性の低下が少なく、又、繰り返し使用しても熱安定性、物性等の低下が少ないポリアセタール樹脂着色組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリア

セタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性、耐熱性及び成形性にも優れているため、自動車、電気・電子機器その他精密機械、建材配管等の分野において広く利用されている。しかし用途が広がるにつれて、その材料としての性質にもさらに特殊性が要求されるようになり、ポリアセタール樹脂に各種添加剤を配合してその性質を改善した樹脂組成物が製造されている。それらの一つに、耐候性向上、導電性等を付与する目的で、カーボンブラックを配合したポリアセタール樹脂が用いられている。しかしながら、ポリアセタール樹脂は、カーボンブラックの配合により熱安定性が著しく低下すると言う欠点がある。このため、耐候性、導電性等付与の目的あるいはカラーマスターバッチの生産等でカーボンブラックを比較的多く配合する場合、混練時に刺激性のあるホルムアルデヒド臭を発生し、作業環境を悪化させたり、かかる樹脂組成物を用いて長時間にわたり成形を行うと金型面内に微粉状物、タール状物（モールドデポジット）が付着して成形品外観の悪化を招くなど成形加工上の欠点を有している。又、近年省資源、材料費のコスト低減等の目的でポリアセタール等の熱可塑性樹脂の射出成形に際して、ランナーやスプルーを粉砕して再利用する機会が増加しており、その再生利用に伴い熱安定性の低下は更に悪化し、又、物性の低下も認められ、併せてその改善が望まれている。一方、ポリアセタール樹脂の成形加工時の熱安定性を抑制させる手段として、フェノール系、アミン系、ユリア系等の熱安定剤を添加配合する方法が知られている。これらの方法により、若干の改善は認められるが、特にカーボンブラックを含有する組成物に対しては未だ、不十分でありその改善が切望されていた。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如き欠点を解決したポリアセタール樹脂着色組成物を得ることを目的として鋭意検討を重ねた結果、ポリアセタール着色樹脂の製造時に予めエチレン系高分子化合物で一体化処理されているカーボンブラックを特定の安定剤と組み合わせて用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。即ち、本発明は、(A) ポリアセタール樹脂 100 重量部に対し、(B) 予めカーボンブラックの0.3～8重量倍のエチレン系高分子化合物が一体化処理されているカーボンブラックをカーボンブラックとして0.1～30重量部、(C) 窒素含有化合物、脂肪酸エステル化合物及びアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩若しくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物から選ばれた一種もしくは二種以上の化合物 0.01～5重量部、(D) ヒンダードフェノール系化合物 0.01～5重量部を配合してなるポリアセタール樹脂着色組成物に関するものである。

【0004】以下、本発明の組成物の構成成分について

詳しく説明する。まず、本発明で使用される(B)成分中のカーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、ファーネス法、チャンネル法、アセチレン法で製造されたカーボンブラックが何れも用いられる。本発明の特徴とするところは、上記のカーボンブラックがそのまま用いられるのではなく、予めエチレン系高分子化合物と一体化処理されているものを添加、配合する点にある。かかる一体化されたカーボンブラック(B)を後述する(C)窒素含有化合物、脂肪酸エステル化合物等の化合物及び(D)ヒンダードフェノール系化合物と併用して(A)ポリアセタール樹脂に配合することにより、カーボンブラックによる押出、成形などの溶融加工時のポリアセタール樹脂(A)の分解に起因するホルムアルデヒド臭及び金型付着物の発生が極力抑制される効果を持つと推測される。かかる目的で用いられるエチレン系高分子化合物は、ポリアセタール樹脂と相溶性があり、押出、成形工程においてそれ自身著しく変質、分解等しないもの、更には、肉厚の薄いあるいは複雑な成形品においても剥離現象が生じないものが好ましい。これらのエチレン系高分子化合物としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体あるいはこれらの(共)重合体を主体とするグラフト又はブロック共重合体等の変性エチレン共重合体、更にはポリエチレンワックス等が挙げられ、これらのものは単独でも二種以上の混合物であっても使用可能であるが、熱安定性、コスト等の面から低密度ポリエチレン及び/又は高密度ポリエチレン等のポリエチレンが好ましく用いられる。又、カーボンブラックの一体化処理はドライカラーリング法、マスターバッチ法等を用いて行うことができる。例えば、カーボンブラックとエチレン系高分子化合物の所定量をニーダー、パンバリーミキサー、ミキシングロール、押出機等を用いて、加熱しながら一体化するまで十分に混合、混練して、カーボンブラックが前記高分子化合物中に充分微細に分散された混練物を調製することが出来る。ここで混練物の形状については粉状、ペレット状等いずれでもよい。なお、前述において更にカーボンブラック以外の染料、酸化防止剤、滑剤等の添加剤を所望の適当量併用することもできる。前述の製造法に用いられるエチレン系高分子化合物の使用量はカーボンブラックに対して0.3~8重量倍、好ましくは0.5~5重量倍、更に好ましくは0.7~2重量倍である。ここでエチレン系高分子化合物の使用量が0.3重量倍未満では混練が困難であり、又、8重量倍を越えてはポリアセタール樹脂本来の物性が低下したり、エチレン系高分子化合物の分散不良による剥離が生じ易くなり、好ましくない。又、かかる一体化処理されたカーボンブラック(B)の使用量については組成物の用途、目的に応じて多少異なるが、ポリアセタール樹脂100重量部に対し、カーボンブラックとして

0.1~30重量部である。好ましくは0.5~20重量部、特にカラーマスターバッチの生産等高濃度にカーボンブラックを使用する場合は3~15重量部において好適に用いられる。ここで0.1重量部未満では耐候性等の改善が充分でなく、又、30重量部を越えてはポリアセタール樹脂の物性低下があり好ましくない。

【0005】次に、本発明で用いられる(A)ポリアセタール樹脂はオキシメチレン基( $-\text{CH}_2\text{O}-$ )を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れにてもよく、又、分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。又、その重合度等に関しても特に制限はない。

【0006】次に、本発明においては、(C)成分として、窒素含有化合物、脂肪酸エステル化合物及びアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩若しくはカルボン酸塩より成る群で示される金属含有化合物から選ばれた一種もしくは二種以上の化合物が使用される。ここで窒素含有化合物とは、ナイロン12、ナイロン6・10、ナイロン6・66・610の如き単独又は共重合ポリアミド、メチロール基等を有する置換ポリアミド、ナイロン塩、カプロラクタムとから合成、またはカプロラクトン、カプロラクタムとの組み合わせから合成されるポリエステルアミド等のポリアミド類、ポリアミノトリアゾール、ジカルボン酸ジヒドラジド、尿素から加熱により合成される加熱縮合体、尿素及びジアミン類とから合成される含窒素縮重合体、尿素を加熱して合成される尿素加熱縮合体、ウラシル類、シアノグアニジン類、ジシアンジアミド、グアニミン(2,4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N'-トリフェニルメラミン、N,N',N'-トリメチロールメラミン、ベンゾグアニミン(2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2,4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン(アメライド)、2-オキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン(アメリン)、N,N',N'-テトラシアノエチルベンゾグアニミン等が挙げられる。又、上記ジカルボン酸ジヒドラジドとしては、シュウ酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、セバシ酸ヒドラジドあるいは下記一般式【I】~【III】で示されるものが使用される。

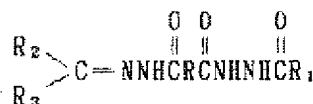
【0007】



\* \* 【化1】

〔I〕

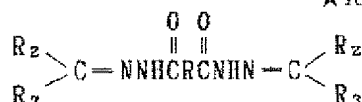
【0008】



\* \* 【化2】

〔II〕

【0009】



★10★ 【化3】

〔III〕

【0010】〔式中、R は分岐のアルキレン基、フェニル基又は-CO-R<sub>4</sub> (R<sub>4</sub>はメトキシ基又は-NHNH-CO-R<sub>4</sub>を示す)で置換された直鎖のアルキレン基、直鎖又は分岐のアルケニレン基及び直鎖又は分岐のアルカジエニレン基から選ばれる炭素数10以上の基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、ドデシルチオエチル基、(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル基、フェニル基、第三ブチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル基又は2-ピロリドン-5-イル基を示す。〕上記一般式〔I〕～〔III〕においてRで示される分岐アルキレン基としては、1,6-デカンジール、6-エチル-1,12-ドデカンジール、6-エチル-1,16-ヘキサデカンジール及び7,11-ジメチルオクタデカン-1,18-ジールが挙げられフェニル基で置換された直鎖のアルキレン基としては、7,8-ジフェニル-1,14-テトラデカンジール、6,8-ジフェニル-1,14-テトラデカンジール及び7-フェニル-1,13-トリデカンジールが挙げられ、-CO-R<sub>4</sub>で置換された直鎖のアルキレン基としては、6,8-ビス(-CO-R<sub>4</sub>)-1,14-テトラデカンジール及び6,7,8,9-テトラ(-CO-R<sub>4</sub>)-1,14-テトラデカンジールが挙げられる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で示される低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第三ブチルが挙げられる。窒素含有化合物として好ましくは、メラミン又はメラミン誘導体及びジカルボン酸ジヒドラジドから選ばれた一種、更に好ましくはメラミン及び/又はジカルボン酸ジヒドラジドである。次に、本発明において用いられる脂肪酸エステル化合物とは12～32の炭素原子を含有する少なくとも一種の飽和又は不飽和脂肪酸とグリセロール、ジグリセロール、ペンタエリトリット、ソルビタン、エチレングリコール等の多価アルコールとから誘導されたものである。脂肪酸エステル化合物を調製するのに使う脂肪酸としてはラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、ベヘニン酸及びかかる成分を含有

してなる天然に存在する脂肪酸又はそれらの混合物である。これらの脂肪酸エステル化合物の内、好ましくはパルミチン酸、ステアリン酸及びベヘニン酸から選ばれた脂肪酸とグリセロール又はソルビタンから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂肪酸エステルである。好ましい脂肪酸エステル化合物を例示するとグリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノベヘネート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノモノベヘネートが挙げられる。次に、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩若しくはカルボン酸塩よりなる金属含有化合物について説明する。

【0011】即ち、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウムなどが、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、バリウムなどが、又、無機酸塩としては炭酸、リン酸、ケイ酸などそれぞれの塩が、カルボン酸塩としてはシュウ酸、マロン酸、コハク酸及びステアリン酸、ベヘニン酸の如き高級(C<sub>12-32</sub>)脂肪酸及び水酸基等の置換基を有する置換高級脂肪酸の塩等を挙げることができる。好ましくはカルシウム、マグネシウム、リチウムの水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、更に好ましくはカルボン酸塩である。特に好ましい金属含有カルボン酸塩を例示するとステアリン酸カルシウム、12ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ベヘニン酸カルシウム等が挙げられる。

【0012】これらの化合物(C)は、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。中でも(C)成分として、窒素含有化合物と、脂肪酸エステル化合物及び/又は金属含有化合物とを併用するのが好ましい。特に好ましい化合物の組み合わせとしては、メラミン及びジカルボン酸ヒドラジドから選択される一種以上と、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンモノベヘネート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノベヘネートから選ばれた一種及び/又はステアリン酸又はベヘニン酸のカルシウム塩との組み合わせが例示される。本発明組成物における

化合物(C)の配合量は、(A) ポリアセタール樹脂 100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.03～2重量部、更に好ましくは0.05～1.0重量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.01重量部未満では熱安定性の改善効果が十分に発揮されないし、5重量部を越えると該化合物自身が組成物あるいは成形品表面に析出する傾向がでてくるので好ましくない。かかる(C)成分は、ヒンダードフェノール系化合物(D)と併用して一体化処理されたカーボンブラック(B)を含有するポリアセタール樹脂に配合されることにより、ポリアセタール樹脂の分解を抑え、又、分解発生したホルムアルデヒドを捕捉する効果を示すため、成形時の分解ガスの発生が極力抑えられ、金型付着物を殆ど生成させないものと推測される。

【0013】次に本発明において使用されるヒンダードフェノール系化合物(D)としては、2,2'-メチレンビス(4メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-チオジエチルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)の少なくとも一種又は二種以上を使用することができる。これらの中でも1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)は特に好ましい物質である。本発明において添加配合されるヒンダードフェノール系化合物(D)の量は、(A)ポリアセタール樹脂100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部である。(D)成分の添加量が、過少の場合は充分なる効果が得られず、また過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、む

しろしみ出し等が生じ好ましくない。

【0014】又、本発明組成物には更にその目的に応じ所望の特性を付与するため、従来公知の添加物、例えば滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤その他の界面活性剤、あるいは有機高分子材料、無機又は有機の繊維状、粉粒状、板状の充填剤等を一種又は二種以上添加含有させることも可能である。本発明の組成物の調製法は特に制限がなく、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。又、本発明の樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹込成形、発泡成形のいずれによっても成形可能である。

#### 【0015】

【実施例】以下実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例になんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における組成物の各特性値は次のようにして求めた。

##### 1) 加熱重量減少率

試料5gを空气中で235℃、45分間加熱した場合の重量減少率(ppm/min)を示した。

##### 2) 抽出ホルマリン量

試料50gを水に浸漬し100℃、1時間煮沸し、熱水中に抽出されたホルムアルデヒドを定量した。

##### 3) 成形試験

実施例で調製されたペレットを、ポリプラスチック(株)製ポリアセタール樹脂(商品名:ジュラコン M90-02)を用いて、カーボン濃度が0.5重量%(全組成物中)になるように希釈して以下の試験を行った。

##### ① 連続成形試験

射出成形機:日精PS20E(日精樹脂工業(株)製)

シリンダー温度:200℃

射出圧力:750kg/cm<sup>2</sup>

射出時間:4sec

冷却時間:3sec

金型温度:30℃

上記成形条件にて、特定形状の成形品の連続成形(24時間)実施後、金型の析出物の状態を目視観察にて5段階で評価した。

0:析出物が全く認められない

1:析出物が殆ど認められない

2:析出物が僅かに認められる

3:析出物がやや多く認められる

4:析出物が多量に付着している

##### ② 繰り返し成形試験(発生ガス量)

上記混合物(カーボン濃度:0.5重量%)を用いて、射出成形機にて繰り返し成形(成形後、粉碎処理を行ったものを再度成形)を行い、成形品について発生ガス量を定量した。

\*発生ガス量:成形品を粉碎して、その内8gをメルトインデクサー内に、200℃で5分間溶融滞留させた後、

荷重をかけて流出させ、発生するホルムアルデヒドを捕集して、アセチルアセトン法にて測定し、単位重量当たりの樹脂に対する発生するホルムアルデヒドの重量(ppm)として表した。また、表中の記号は次のものを示す。

B. カーボンブラック

B 1 : アセチレンブラック (1.5 重量倍のポリエチレンと一体化処理したもの)

B 2 : アセチレンブラック (1.0 重量倍のポリエチレンと一体化処理したもの)

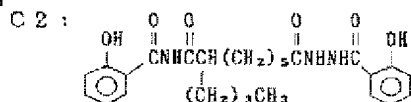
B 3 : ファーネスブラック (1.0 重量倍のポリエチレンと一体化処理したもの)

C. 窒素含有化合物

C 1 : メラミン

【0016】

【化4】



【0017】脂肪酸エステル化合物

C 3 : グリセリンモノステアレート

C 4 : ソルビタンモノステアレート

カルボン酸の金属塩

C 5 : 12ヒドロキシステアリン酸カルシウム

D. ヒンダードフェノール系化合物

D 1 : ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

D 2 : トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

その他

B' 1 : アセチレンブラック

B' 2 : ファーネスブラック

10 P E : ポリエチレン

実施例1~9、比較例1~9

(A) ポリアセタール樹脂 (ポリプラスチック (株) 製、商品名ジュラコン) に、(B) エチレン系高分子化合物で一体化処理されているカーボンブラック、(C) 窒素含有化合物等各種化合物及び(D) ヒンダードフェノール系化合物を表1に示す割合で添加し、混合した後、二軸押出機により熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレットを用いて、上記の評価を行った。又、比較の為、表2に示す如く、無処理 (一体化処理を行っていない) のカーボンブラック (前記B' 1とB' 2) を用いたもの、更には無処理のカーボンブラックとポリエチレンを単純に添加し、混合した後、実施例と同様にペレットを調製し、評価した。これらの結果を併せて表1、表2に示す。

【0018】

【表1】

【0019】

【表2】

組	成	実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組	(A) ポリアセタール樹脂 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 一体化処理されたカーボンブラック (重量部)	B1 34	B1 34	B1 34	B1 34	B1 34	B1 14	B2 25	B3 25	B3 25
	カーボンブラック (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	エチレン系高分子化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-
成	(C) 化合物	C1 0.3	C1 C3 0.3 0.5	C1 C4 0.3 0.5	C1 C5 0.2 0.2	C2 C3 0.3 0.5	C1 C5 0.2 0.2	C1 C3 0.3 0.5	C1 C3 0.3 0.5	C1 C3 0.3 0.5
	(D) ビンダーフェノール系化合物 (重量部)	B1 0.5	B1 0.5	B1 0.5	B1 0.5	B1 0.5	B1 0.5	B1 0.5	B1 0.5	B2 0.5
品	加熱量減少率 (ppm/min)	100	70	60	150	90	120	65	70	73
	抽出ホルマリン量 (wt%)	0.040	0.020	0.025	0.035	0.020	0.030	0.022	0.020	0.025
	連続成形試験	2	0	1	2	1	1	0	0	0
	再生0回目 (ppm)	95	65	61	101	75	75	61	63	65
質	1回目 (ppm)	120	70	69	105	79	76	65	68	70
	2回目 (ppm)	180	75	82	140	82	79	73	75	78



		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成	(A) ポリアセタール樹脂 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 一体化処理されたカーボンブラック (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カーボンブラック (重量部)	11.2	11.2	13.6	11.2	11.2	13.6	5.3	11.2	12.5
	エチレン系高分子化合物	—	—	PE 20.4	—	—	PE 20.4	—	—	PE 12.5
	(C) 化合物	Cl 0.3	Cl C3 0.3 0.5	Cl C3 0.3 0.5	Cl C4 0.3 0.5	Cl C5 0.2 0.2	C2 C3 0.3 0.5	Cl C5 0.2 0.2	Cl C3 0.3 0.5	Cl C3 0.3 0.5
品質	(D) ビンダーフェノール系化合物	Bl 0.5	Bl 0.5	Bl 0.5	Bl 0.5	Bl 0.5	Bl 0.5	Bl 0.5	Bl 0.5	Bl 0.5
	加熱重量減少率 (ppm/min)	580	630	510	690	540	830	500	610	620
	抽出ホルマリン量 (wt%)	0.053	0.051	0.059	0.059	0.054	0.053	0.052	0.050	0.054
	連続成形試験	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	再生0回目 (ppm)	150	180	180	190	190	200	150	200	230
成形性	繰り返し成形試験									
	1回目 (ppm)	170	230	200	250	220	290	190	240	270
	2回目 (ppm)	250	310	290	320	340	370	230	300	330

## 【0020】

【発明の効果】以上の説明及び実施例にて明らかな如く、特定のカーボンブラックを含有してなる本発明の組成物は、従来のカーボン入り着色樹脂組成物に比べ、熱安定性が著しく改良され、長時間の連続成形に対しても

金型への析出物の発生が少なく、しかも、繰り返し成形（再生テスト）を行っても、ホルムアルデヒド発生量の著しい増加も認められなく、生産性の向上に大きく寄与することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

C 0 8 K 5/13

5/16

// (C 0 8 L 59/00

23:04)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

LMM

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 9 年（1997）6 月 17 日

【公開番号】特開平 7-173369  
 【公開日】平成 7 年（1995）7 月 11 日  
 【年通号数】公開特許公報 7-1734  
 【出願番号】特願平 3-13480  
 【国際特許分類第 6 版】

C08L 59/00 LMN

C08K 3/04

3/22

5/09

5/11

5/13

5/16 LMM

/(C08L 59/00

23:04 )

【F I】

C08L 59/00 LMN 8619-4J

C08K 3/04

3/22

5/09

5/11

5/13

5/16 LMM 9167-4J

【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 7 月 2 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【化 4】

C 2 :

